

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 H00146PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/00321	国際出願日 (日.月.年) 24.01.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 株式会社 テック		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M10/54

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 10/42-54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

日本国実用新案登録公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US, 5 6 5 2 4 9 7, A (Henrik I. Boivie), 29. 7月. 1997 (29. 07. 97), 第2欄第41-67行 & WO, 9 8 2 6 9 0, A 1	1, 2, 5, 6 3, 4, 7, 8
Y A	GB, 2 1 8 7 9 0 3, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co. Lt d.), 16. 9月. 1987 (16. 09. 87), 明細書第1頁左欄第5 6-83行 & JP, 6 2 - 1 7 6 0 6 9, A (新神戸電機株式会 社), 1. 8月. 1987 (01. 08. 87), 第2頁左上欄第5行一同 右上欄第4行	1, 2, 5, 6 3, 4, 7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 05. 00

国際調査報告の発送日

23.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4 X 8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 63-23623, B2 (松下電器産業株式会社), 17. 5月. 1988 (17. 05. 88), 第1欄第20行-第2欄第4行、第3 欄第8行-第4欄第2行(ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4, 7, 8
Y A	US, 5677075, A (Kenichi Fujita), 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) & JP, 8-7916, A (藤田賢一), 12. 1 月. 1996 (12. 01. 96)	1, 2, 5, 6 3, 4, 7, 8
Y A	JP, 9-45379, A (藤田賢一), 14. 2月. 1997 (14. 0 2. 97) (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4, 7, 8



## PCT REQUEST

H00156PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 19.09.2001 10:07:20 AM

<b>0</b>	<b>For receiving Office use only</b>	
<b>0-1</b>	International Application No.	
<b>0-2</b>	International Filing Date	
<b>0-3</b>	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
<b>0-4</b>	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
<b>0-4-1</b>	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)</b>
<b>0-5</b>	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
<b>0-6</b>	Receiving Office (specified by the applicant)	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
<b>0-7</b>	Applicant's or agent's file reference	<b>H0014.6PCT</b>
<b>I</b>	<b>Title of invention</b>	<b>METHOD OF RECYCLING LEAD-ACID STORAGE BATTERY</b>
<b>II</b>	<b>Applicant</b>	
<b>II-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>II-2</b>	Applicant for	<b>all designated States except US</b>
<b>II-4</b>	Name	<b>T &amp; K CO., LTD.</b>
<b>II-5</b>	Address:	<b>8-1, Inabaji-cho, 6-chome, Nakamura-ku Nagoya-shi, Aichi 453-0841 Japan</b>
<b>II-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>II-7</b>	State of residence	<b>JP</b>
<b>III-1</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
<b>III-1-1</b>	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
<b>III-1-2</b>	Applicant for	<b>all designated States</b>
<b>III-1-4</b>	Name (LAST, First)	<b>SUGIYAMA, Hideki</b>
<b>III-1-5</b>	Address:	<b>5, Kitta-cho, Seki-shi, Gifu 501-3843 Japan</b>
<b>III-1-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>III-1-7</b>	State of residence	<b>JP</b>





## PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 19.09.2001 02:29:39 PM

<b>III-2</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	KONDO, Toshihiko
III-2-5	Address:	c/o T & K CO., LTD 8-1, Inabaji-cho 6-chome, Nakamura-ku Nagoya-shi, Aichi 453-0841 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
<b>IV-1</b>	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b> The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	IKEDA, Haruyuki
IV-1-2	Address:	Sohwa Patent Office, Toyo-Bldg., 14-16, Meieki 3-chome, Nakamura-ku Nagoya-shi, Aichi 450-0002 Japan
IV-1-3	Telephone No.	052-581-1060
IV-1-4	Facsimile No.	052-581-1073
<b>IV-2</b>	<b>Additional agent(s)</b>	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	KANDO, Norikazu; NAKASHIMA, Michio
<b>V</b>	<b>Designation of States</b>	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except TR)
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	US
V-5	<b>Precautionary Designation Statement</b>  In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	



## PCT REQUEST

H00156PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 19.09.2001 02:29:39 PM

V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE	
VI	Priority claim	NONE	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4	-
VIII-2	Description	10	-
VIII-3	Claims	2	-
VIII-4	Abstract	1	-
VIII-5	Drawings	3	-
VIII-7	TOTAL	20	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	3	
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
IX	Signature of applicant or agent		
IX-1	Name (LAST, First)		
IX-2	Capacity		

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

## FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)

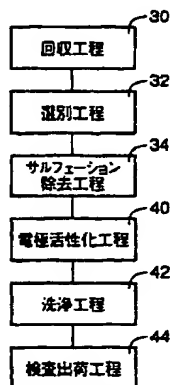
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/56106 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/54 (KONDO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒453-0841 愛知県名古屋市中村区稲葉地町6丁目8番地の1 株式会社 テック内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/00321
- (22) 国際出願日: 2000 年 1 月 24 日 (24.01.2000) (74) 代理人: 池田 治幸, 外 (IKEDA, Haruyuki et al.) ; 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目15番1号 名古屋ダイヤビルディング2号館 池田国際特許事務所 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 テック (T & K CO., LTD.) [JP/JP]; 〒453-0841 愛知県名古屋市中村区稲葉地町6丁目8番地の1 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 杉山 秀樹 (SUGIYAMA, Hideki) [JP/JP]; 〒501-3843 岐阜県関市吉田町5番地 Gifu (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 俊彦
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF REGENERATING LEAD STORAGE BATTERIES

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池の再生方法



30...RECOVERING STEP  
 32...SORTING STEP  
 34...SULFATION REMOVAL STEP  
 40...ELECTRODE ACTIVATING STEP  
 42...WASHING STEP  
 44...INSPECTING AND SHIPPING STEP

(57) Abstract: In a sulfation removal step (34), a dc pulse current flows from the positive electrode (18) to the negative electrode (20) of a lead storage battery, whereby the lead sulfate ( $\text{PbSO}_4$ ) deposited on the surface of the positive electrode (18) or the negative electrode (20) is reduced, while in an electrode activating step (40), a carbon suspension obtained by electrolytic oxidation of the carbon anode in an aqueous system is used as at least part of the electrolytic solution for the lead storage battery to cause the positive electrode (18) of the lead storage battery (10) to be activated by electrochemical doping. Thus, the sorting range of the used lead storage battery (10) is enlarged and even the used lead storage battery (10) having its electrolytic solution so reduced in specific gravity that it seems that sulfation has occurred, can be sufficiently restored to the extent of the capacity of a wide range of new lead storage batteries. Therefore, a wide range of used lead storage batteries can be regenerated.



---

(57) 要約:

サルフェーション除去工程 34 において、直流パルス電流が鉛蓄電池の正極 18 から負極 20 に向かって流されることによりそれら正極 18 或いは負極 20 の表面に析出した硫酸鉛 ( $\text{PbSO}_4$ ) が減少させられると同時に、電極活性化工程 40 において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池の電解液の少なくとも一部として用いられてその鉛蓄電池 10 の正極 18 が電気化学的ドーピングにより活性化される。このため、中古鉛蓄電池 10 の選別範囲が拡大され、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池 10 に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができるので、広範囲の中古鉛蓄電池が再生され得る。

## 明細書

## 鉛蓄電池の再生方法

## 5 技術分野

本発明は、電極の表面に形成された硫酸鉛の被膜により容量が低下した鉛蓄電池を再生する方法に関する。

## 背景技術

- 10 充電および放電を繰り返し行うことが可能な二次電池のうち、鉛蓄電池は、比較的安価であるため、電動車両などにおいて多用されている。たとえば、JIS C 8701（可搬蓄電池）、JIS D 5301（自動車用蓄電池）、JIS D 5302（自動車用小型蓄電池）、JIS D 5303（電気車両用蓄電池）、JIS F 8101（船用蓄電池）、JIS W 7301（航空機用蓄電池）などに規定されたものがそれである。しかし、その
- 15 使用時間がたとえば2～3年程度の時間に到達すると、経時劣化によりバッテリーのあがりと呼ばれる、充電容量が大幅に減少する現象が発生し、その充電容量がたとえば当初の50％程度となると一般的に寿命という判断を行って新品に交換されるのが一般的である。

- このような現象の原因のうちの主なものたとえば70～80％程度の原因は、
- 20 たとえば放電後の放置に起因して硫酸鉛（ $\text{PbSO}_4$ ）の大結晶が電極板の表面に形成されてその表面に硬い皮膜が形成される所謂サルフェーションの進行である。鉛蓄電池の容量を高めるために電極板はたとえば海綿状に構成されてその表面には多くの細孔が形成されているのが一般的であるが、上記のサルフェーションにより、固く結晶化して不導化された硫酸鉛が細孔を塞ぐために、充電および放電
- 25 に寄与できる電力板の表面積が小さくなって容量を減少させるとともに内部抵抗を著しく上昇させてしまう。特に、硫酸鉛の析出によって放電可能な電極板面積が減少したにも係わらず、鉛蓄電池に対する負荷が一定の場合にはその反応が促進されて、鉛蓄電池に致命的なダメージを与えてしまうことが知られている。

上記のように容量が低下して寿命となった中古鉛蓄電池は、鉛を多量に含むことから一般産業廃棄物として簡単に処分することができないため、野積み放置される場合が多い。また、中古鉛蓄電池から鉛を回収する金属回収処理を行うことは可能であるが、破碎選別、鉛の還元溶融、電気分解による精製などのための比較的大きな鉛精錬用の工場設備や大きな設備投資を必要とするため、費用などが嵩んで簡便に行うことが不可能である。

これに対し、特許第 2 7 3 6 2 4 3 号公報（平成 1 0 年 4 月 2 日発行）に記載されているように、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に添加することにより、その鉛蓄電池の陽極（ $PbO_2$ ）を電気化学的ドーピングにより活性化する技術が提案されるとともに、その上記炭素懸濁液は鉛蓄電池を再生させるための再生剤としても用いることが提案されている。しかしながら、このような炭素懸濁液を前記のような中古鉛蓄電池の電解液に補充する場合には確かに活性化が行われるが、それは硫酸鉛の析出によって覆われた電極板の残りの面積について行われるに過ぎず、硫酸鉛自体を除去するものではないことから、再使用可能な程度に再生できる中古鉛蓄電池の選別範囲をたとえば比重の範囲をサルフェーションが起きていると思われる 1. 2 4 程度以上というように限定しないと、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることは極めて困難であるため、中古鉛蓄電池のうち比較的程度のよい一部の中古鉛蓄電池の再生にしか適用できなかった。

#### 発明の開示

本発明は以上の事情を背景として為されたものであり、その目的とするところは、広範囲の中古鉛蓄電池を再生することができる再生方法を提供することにある。

本発明者等は以上の事情を背景として種々検討を重ねた結果、常時は使用されていないが緊急時には確実な起動が必要とされる緊急車両などの鉛蓄電池のサルフェーションの発生を防止することを目的として継続的或いは周期的に鉛蓄電池をたとえば 1 0 KHz 程度の比較的高い周波数の直流パルス電流で充電する技術と



、電極板の活性化を目的として炭素懸濁液を電解的に添加するという前記の技術とを組み合わせると、容量が大幅に低下している中古鉛蓄電池を好適に再生できるという事実を見いだした。すなわち、上記比較的高い周波数で充電することによって電極板の表面に析出していた硫酸鉛が除去されることにより電極板の表面のうちの充放電に寄与できる面積が回復し、且つ炭素懸濁液を電解的に添加することにより電極板を電気化学的ドーピングにより活性化することにより、新品の鉛蓄電池と同程度の容量に回復できると考えられるのである。本発明はかかる知見に基づいて為されたものである。

すなわち、本発明の要旨とするところは、電極表面における硫酸鉛の析出によって容量が低下した鉛蓄電池の容量を回復させるための鉛蓄電池の再生方法であって、(a) 直流パルス電流をその鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流すことにより前記電極表面に析出した硫酸鉛を減少させる第1工程と、(b) 水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に用いて直流電圧を印加することによりその鉛蓄電池の陽極を電気化学的ドーピングにより活性化する第2工程とを、含むことにある。

このようにすれば、第1工程において、直流パルス電流が鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流されることにより前記電極表面に析出した硫酸鉛が減少させられると同時に、第2工程において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池の電解液の少なくとも一部として用いられることによりその鉛蓄電池の陽極が電気化学的ドーピングにより活性化される。したがって、本発明によれば、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても新品の鉛蓄電池の容量と同程度まで復帰させることができることから、再生対象となる中古鉛蓄電池の選別範囲を従来では再生不能とされていた広範囲の中古鉛蓄電池まで拡大することができるので、リサイクルによって中古鉛蓄電池の廃棄物処理が大幅に軽減される。また、上記炭素懸濁液が電解液に加えられることにより鉛蓄電池の電極に硫酸鉛が付着することが防止されるので、直流パルス電流を定期的或いは継続的に流す必要がなくなる利点もある。

ここで、好適には、前記第 1 工程では、前記直流パルス電流を流すために前記蓄電池の端子電圧よりも十分に高い直流パルス電圧が付加されるものであり、その直流パルス電流は、矩形、正弦波、または部分円弧状の波形である。

また、好適には、前記第 1 工程の直流パルス電流は、鉛蓄電池の陽極から陰極  
5 に向かって、12 時間乃至 24 時間の間において流されるものである。このようにすれば、確実に硫酸鉛が電極の表面から除去される。

また、好適には、前記第 1 工程の直流パルス電流は、2 KHz 乃至 12 KHz の周波数を有するものである。12 KHz 以上であると硫酸鉛の除去効率が急速に低下する一方、2 KHz 以下であると硫酸鉛の除去時間がかかって作業能率が低下する。

10 また、好適には、前記第 2 工程の水系とは、純水系、希硫酸水溶液系、その他電解液中に添加して鉛蓄電池の性能を損なわない少量の電解質の添加水溶液系を含む。

また、好適には、前記第 2 工程の炭素懸濁液は、コロイド状懸濁液であり、炭素コロイド粒子の表面がカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などの親水基で  
15 化学的に修飾 (Modification) されたものである。

また、好適には、前記第 2 工程の直流電圧の印加は、前記鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって電流が流れるように行われるものであって、一定の直流電圧、所定の周期で繰り返される直流パルスのいずれかが用いられる。

また、好適には、前記直流パルス電流を鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流  
20 す第 1 工程の実行前、実行中、或いは実行後において、前記水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に添加する第 2 工程が実行されるものである。

#### 図面の簡単な説明

25 図 1 は、本発明の一実施例が適用される蓄電池の構成を説明する図である。

図 2 は、図 1 の鉛蓄電池における残存容量と電解液の比重との関係を説明する図である。

図 3 は、中古鉛蓄電池を再生させるための工程を説明する工程図である。

図 4 は、図 3 のサルフェーション除去工程に用いられる充電装置および直流バ  
ルス発生装置を説明する図である。

図 5 は、サルフェーションが進行していた 5 個の 12 V 用鉛蓄電池の実際の電  
圧変化を例示する図である。

5

発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明の一実施例が適用される鉛蓄電池 10 の構成を説明する図であ  
る。図において、ケース 12 内には複数、例えば 6 個のセル 14 が隔壁 16 によ  
って形成されており、各セル 14 内には、所定の間隔で配置された相対向する正  
10 極 18 および負極 20 がそれぞれ設けられている。そして、各セル 14 内には、  
正極 18 および負極 20 が十分に浸漬されるように、(希)硫酸溶液から成る電  
解液 22 が充填されている。充電時の各セル 14 の電圧は約 2 V であるので、6  
セルで構成された鉛蓄電池 10 の端子電圧は 12 V であり、12 セルで構成され  
た鉛蓄電池 10 の端子電圧は 24 V である。

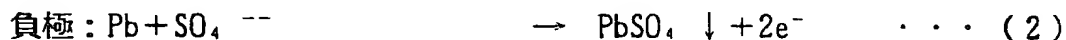
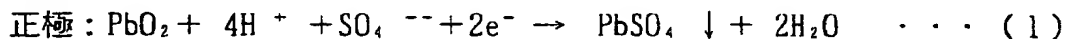
15 上記鉛蓄電池 10 の正極 18 は、良く知られているように、Pb 製の板状電極に  
格子状の細隙を形成することにより表面積を拡大し且つその表面を電解的に酸化  
して二酸化鉛 ( $PbO_2$ ) の層を形成したチュードル形プランテ式、Pb-Sb 合金製の  
板状電極に多数の貫通孔を形成し且つその貫通孔の中にうず巻状の鉛リボンを嵌  
め入れたクロライド形プランテ式、Pb または Pb-Sb 合金の格子に二酸化鉛 ( $PbO_2$ )  
20 ) または鉛の粉を充填して化成したペースト式、多数の隙間が形成されたエボナ  
イト管の中心に Pb-Sb 合金製の芯金を貫通させ且つその芯金とエボナイト管の内  
周面との間に二酸化鉛 ( $PbO_2$ ) または鉛の粉を充填して化成したエボナイトクラ  
ッド式などにより構成される。また、上記鉛蓄電池 10 の負極 20 は、通常、上  
記ペースト式により構成される。いずれにしても、正極 18 は、少なくともその  
25 表面が活物質として機能する多孔質の二酸化鉛 ( $PbO_2$ ) から構成されているとと  
もに、負極 20 は少なくともその表面がたとえば活物質として機能する多孔質の  
鉛 (Pb) から構成されている。

以上のように構成された鉛蓄電池 10 は、式 (1)、式 (2) に示す反応式に

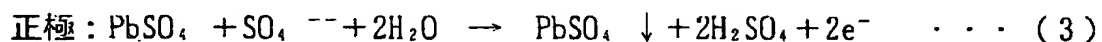
従って放電され、また式（３）、式（４）に示す反応式に従って充電されるようになっている。それら式（１）、式（２）および式（３）、式（４）から明らか  
 なように、放電時では、電解液 22 に含まれる硫酸が電極と結合して水が生成さ  
 れるが、硫酸は水よりも比重が高いので、電解液 22 の比重が低下する。反対に  
 5 、充電時では、電極は水を取り込んで硫酸を放出するので、電解液 22 の比重が  
 高くなる。電解液 22 として比重が 1.25 程度の硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）が用い  
 られるが、完全に充電された新品の鉛蓄電池 10 のセル 14 内では、電解液 22  
 の比重が 1.28 程度となっている。

ここで、上記鉛蓄電池 10 に蓄えられる電気の容量すなわち残存容量（％）は  
 10 、たとえば図 2 に示すように上記電解液 22 の比重と密接な関係があるので、そ  
 の比重を測定することにより鉛蓄電池 10 の充電状態を推測することができる。  
 なお、図 2 から明らかなように、比重が 1.28 の 30 Ah（アンペア・アワー）  
 の鉛蓄電池は比重が 1.19 の 60 Ah（アンペア・アワー）の鉛蓄電池と同  
 じ仕事を行うことが可能となる。

15 （放電時）



20 （充電時）



ところで、使用による充電および放電が所定期間繰り返されたり、経時的な自  
 25 然放電が所定期間継続されると、化学反応によって、正極 18 および負極 20 の  
 電極板の表面に硫酸鉛（ $\text{PbSO}_4$ ）が析出される性質がある。この硫酸鉛は、白く  
 結晶化した硬い皮膜であって電子伝導性或いはイオン伝導性を殆ど示さないため  
 、その生成に伴って電極板の放電面積が減少して容量が減少する。このような容

量の減少を示す電極板の白色化すなわちサルフェーションは、鉛蓄電池 10 の寿命を決定し、且つ内部抵抗を著しく上昇させて、充電時の発熱をも発生させる。一般に、電解液の比重が 1.25 以下ならば、上記サルフェーションが発生していると言われている。

- 5 図 3 は、容量が低下した中古鉛蓄電池を再生するための工程を示している。先ず、回収工程 30 では、予め設定された流通経路に従って中古鉛蓄電池が回収される。次いで、選別工程 32 では、回収された中古鉛蓄電池のうち、電極板の歪曲や短絡などの再生不能なものを除去することにより、再生可能性のあるものたとえば自然放電による過放電状態となった鉛蓄電池を選別する。たとえば、比重  
10 が 1.21 以上のもの、解放電圧が 12 V 用蓄電池で 4 V 以上のもの、各セルの比重差が 0.04 以内であるものなどが、よく知られた電圧テスターや比重計などを用いて選別される。

- 続く、サルフェーション除去工程 34 では、図 4 に示すように、充電装置 36  
15 に並列に接続された直流パルス発生装置 38 を用いて、充電電圧に直流パルス電圧が重畳されることにより、8～12 時間程度の間、直流パルス電流が充電電流に加えられる。これにより電極板表面に析出した硫酸鉛が除去される。この除去とは、直流パルス電流が硫酸鉛の結晶の分子結合を緩めることによりその硫酸鉛を分解し、硫酸イオンを電解液 22 へ戻すことである。このことは、サルフェーション除去工程 34 による電解液 22 の比重の増加により確認される。本実施例  
20 では、このサルフェーション除去工程 34 が第 1 工程に対応している。

- 上記直流パルス発生装置 38 は、たとえば 2 KHz 乃至 12 KHz 程度の周波数であって 1～8 A（アンペア）程度の直流パルス電流を正極 18 から負極 20 へ向かって流すために必要なパルス電圧を出力する。このパルス電圧は、鉛蓄電池 10 の定格端子電圧或いは充電電圧よりも十分に高い値であって、手動により設定  
25 されるか、或いは、上記直流パルス電流を目標値とするフィードバック制御によって自動的に出力される。なお、上記直流パルス電流値は、正極 18 或いは負極 20 の電極板の単位面積当たりの値が所定の値となるように設定される。上記の直流パルス電流は、矩形パルスだけでなく、正弦波パルス波形や部分円弧状のパ

ルス波形であっても差し支えない。

続く電極活性化工程 40 では、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を、上記サルフェーション除去工程 34 を経た中古鉛蓄電池の各セルの電解液にその 1/12 から 1/3 程度それぞれ添加した状態で、たとえば上記充電装置 36 による充電電圧或いはそれと同極性の電圧を 5 ～ 8 時間印加する。これにより、中古鉛蓄電池の陽極 18 が電気化学的ドーピングにより活性化される。本実施例では、この電極活性化工程 40 が第 2 工程に対応している。

ここで、上記炭素懸濁液は、粒径 1  $\mu\text{m}$  程度の人造黒鉛を焼成したものを正極とし且つ白金を負極として水中で 7 V 程度の電圧を印加したときに得られた平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以下のコロイドカーボン（炭素コロイド）を含むものであり、2.5 ～ 3.5 の pH を有している。この炭素懸濁液は、純水系だけでなく、希硫酸水溶液系、その他電解液中に添加して鉛蓄電池の性能を損なわない少量の電解質の添加水溶液系であってもよい。また、好適には、上記炭素懸濁液は、上記 1  $\mu\text{m}$  以下のコロイドカーボンを含むコロイド状懸濁液であるが、その炭素コロイド粒子の表面はカルボニル基、カルボキシル基、或いは水酸基などの親水基で化学的に修飾（Modification）されたものである。

そして、洗浄工程 42 では、上記サルフェーション除去工程 34 および電極活性化工程 40 を経た中古鉛蓄電池の正極 18 および負極 20 やケース 12 の外部表面が洗浄された後、検查出荷工程 44 では、電圧および比重が予め設定された合格基準を示す規格に適合するか否か検査され、検査合格したものが出荷される。この合格基準は、たとえば、比重が 1.26 であり、12 V 用鉛蓄電池で電圧が 12.8 V 程度である。

上述のように、本実施例によれば、サルフェーション除去工程 34 において、直流パルス電流が鉛蓄電池の正極 18 から負極 20 に向かって流されることによりそれら正極 18 或いは負極 20 の表面に析出した硫酸鉛が減少させられると同時に、電極活性化工程 40 において、水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液が鉛蓄電池 10 の電解液の少なくとも一部として用いられてその鉛蓄電池 10 の正極 18 が電気化学的ドーピングにより活性化されるので、中古鉛

蓄電池の選別範囲が拡大され、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができる。たとえば、上記電極活性化工程 40 では、硫酸鉛の除去効果が得られないため、比重が 1.24 以上の中古鉛蓄電池しか再生蓄電池として使用できるレベルまで再生できなかったのであるが、本実施例によれば、たとえば比重が 1.21 程度或いは電圧が 12 V 用の中古鉛蓄電池で 4 V 程度の中古鉛蓄電池でも、再生蓄電池として使用できるレベルまで再生可能となるのである。

また、本実施例によれば、上記電極活性化工程 40 において上記炭素懸濁液が電解液 2.2 に加えられることにより鉛蓄電池 10 の電極に硫酸鉛が付着することが防止されるので、直流パルス電流を定期的或いは継続的に流す必要がなくなる利点がある。

図 5 の (a) 、 (b) 、 (c) 、 (d) 、 (e) は、サルフェーションが進行していた 5 個の 12 V 用鉛蓄電池の工程毎の電圧変化を例示している。図 5 の (a) 、 (b) は、HOPPECKE 社製の鉛蓄電池 ( 4A0 915 105B/12V 300A 563 18/CCA (SAE) 500 AMPS ) であり、図 5 の (c) は、MOLL DE KAMINA MLA 社製の鉛蓄電池 ( 8D0 915 105 B/12V 340A 60AH 56093/CCA (SAE) 480 AMPS ) であり、図 5 の (d) 、 (e) は、MOLL DE KAMINA MLA 社製の鉛蓄電池 ( 4D0 915 105/12V 340A 70AH 56069/CCA (SAE) 570 AMPS ) である。図 5 において、単位はボルト ( V ) であり、\* 印は計測不能を示している。また、サルフェーション除去工程後の電圧および電極活性化工程後の電圧は、工程終了から 1 時間経過した時点での測定値である。

以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施される。

例えば、図 3 における選別工程 32 の後において、電極活性化工程 40 を実行した後でサルフェーション除去工程 34 を実行してもよい。この場合でも、サルフェーションが発生していると思われるような電解液の比重の低い中古鉛蓄電池に対しても、新品の鉛蓄電池の容量程度まで十分に復帰させることができるという効果が得られる。

また、図 3 における選別工程 3 2 の後において、中古鉛蓄電池 1 0 のセル 1 4 内の電解液 2 2 に前記炭素懸濁液を所定量添加し、この状態で、前記充電装置 3 6 による充電と同時に前記直流パルス発生装置 3 8 から出力される直流パルス電流を正極 1 8 から負極 2 0 に向かって流すことにより、サルフェーション除去工程 3 4 と電極活性化工程 4 0 とを同時に行うこともできる。このようにすれば、作業工程に必要な時間が大幅に短縮される利点がある。

その他、一々例示はしないが、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

10

15

20

25



## 請求の範囲

1. 電極表面における硫酸鉛の析出によって容量が低下した鉛蓄電池の容量を回復させるための鉛蓄電池の再生方法であって、

- 5 直流パルス電流を前記鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流すことにより前記電極表面に析出した硫酸鉛を減少させる第1工程と、

水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を前記鉛蓄電池の電解液に用いて直流電圧を印加することにより該鉛蓄電池の陽極を電気化学的ドーピングにより活性化する第2工程と

- 10 を、含むことを特徴とする鉛蓄電池の再生方法。

2. 前記第1工程では、前記直流パルス電流を流すために前記蓄電池の端子電圧よりも十分に高い直流パルス電圧が付加されるものであり、その直流パルス電流は、矩形、正弦波、または部分円弧状の波形である請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

- 15 3. 前記第1工程の直流パルス電流は、鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって、12時間乃至24時間の間において流されるものである請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

4. 前記第1工程の直流パルス電流は、2 KHz 乃至 12 KHz の周波数を有するものである請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

- 20 5. 前記第2工程の水系とは、純水系、希硫酸水溶液系、その他電解液中に添加して鉛蓄電池の性能を損なわない少量の電解質の添加水溶液系を含むものである請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

- 25 6. 前記第2工程の炭素懸濁液は、コロイド状懸濁液であり、炭素コロイド粒子の表面がカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などの親水基で化学的に修飾 (Modification) されたものである請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

7. 前記第2工程の直流電圧の印加は、前記鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって電流が流れるように行われるものであって、一定の直流電圧、所定の周期で繰返される直流パルスのいずれかが用いられるものである請求項1の鉛蓄電池の再

生方法。

8. 前記直流パルス電流を鉛蓄電池の陽極から陰極に向かって流す第1工程の実行前、実行中、或いは実行後において、前記水系での炭素陽極の電解酸化により得られた炭素懸濁液を鉛蓄電池の電解液に添加する第2工程が実行されるもので

5 ある請求項1の鉛蓄電池の再生方法。

10

15

20

25

図 1

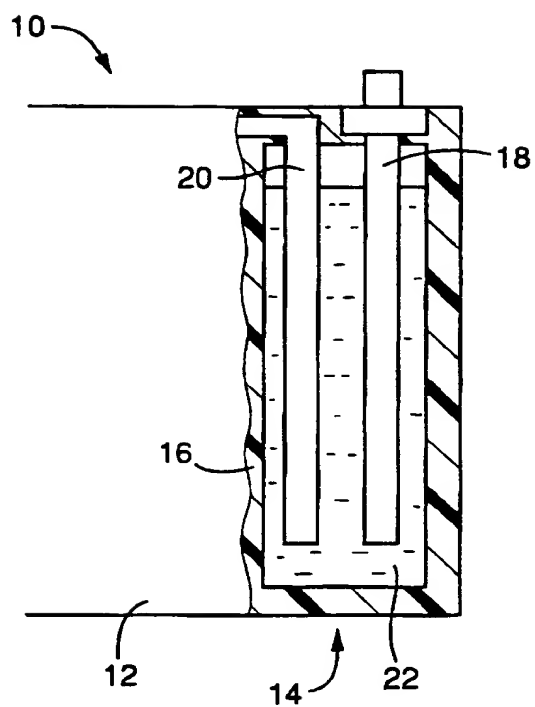


図 2

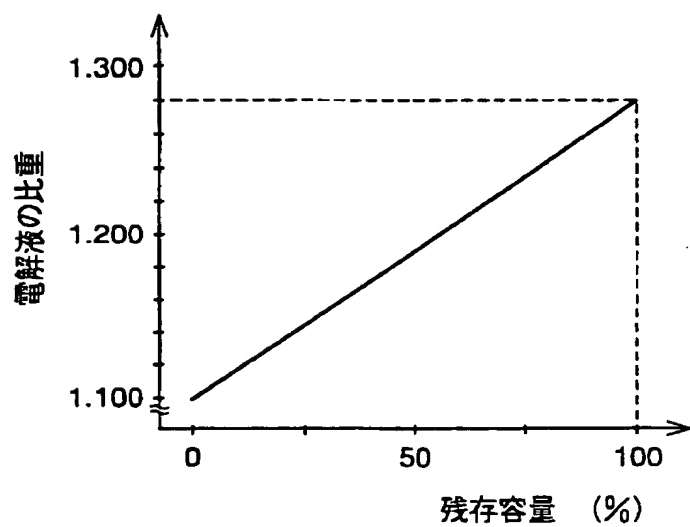




図 3

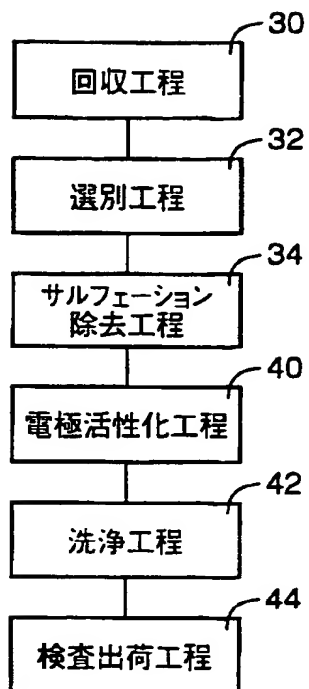


図 4

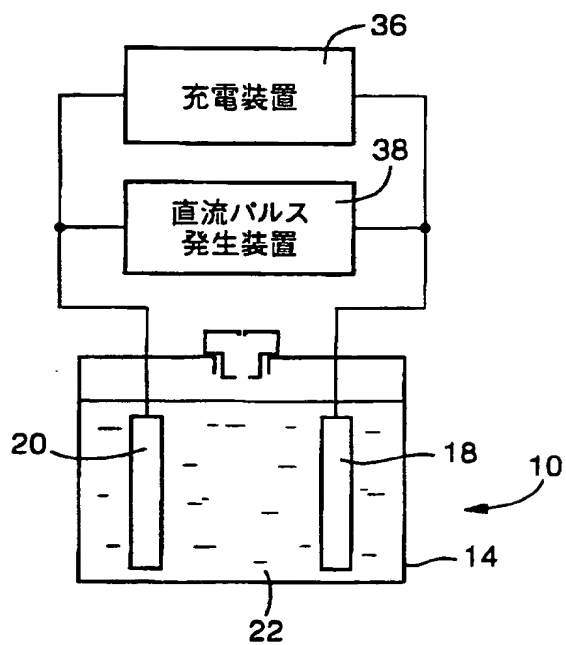




図 5

(a)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	11.05	12.78	13.045
負荷電圧	9.65	10.45	10.67
回復電圧	12.09	12.42	12.36

(b)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.651	14.29	13.03
負荷電圧	9.91	10.41	10.62
回復電圧	12.23	12.38	12.32

(c)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.51	13.097	13.01
負荷電圧	10.19	10.23	10.87
回復電圧	12.44	12.51	12.38

(d)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	6.951	12.815	12.917
負荷電圧	*	10.28	10.56
回復電圧	*	12.49	12.38

(e)

	回収工程後	サルフェーション除去工程後	電極活性化工程後
開放電圧	12.38	12.67	13.055
負荷電圧	10.12	10.28	10.78
回復電圧	12.04	12.19	12.32

単位:V (ボルト)

